

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-101227
 (43)Date of publication of application : 20.05.1986

(51)Int.Cl.

B01D 53/22
 B01D 13/04
 B29C 55/02
 D01D 5/24
 D01F 6/04
 D02J 1/22
 // B29K105:04
 B29L 7:00

(21)Application number : 59-221269

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
 KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 23.10.1984

(72)Inventor : ANAZAWA TAKANORI
 ONO YOSHIYUKI

(54) MEMBRANE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a closed-cell or semi-open-cell porous membrane having high transmission coefficient or high separation factor of oxygen and nitrogen, by forming a thermoplastic crystalline polymer into a film by melt extrusion and subsequently stretching the formed film.

CONSTITUTION: A membrane material to be used comprises a thermoplastic crystalline polymer with ultimate crystallinity of 20% or more such as polyolefin, a vinyl polymer, a fluorocarbon polymer or polyamide. The temp. at the time of melt spinning is pref. higher than the m.p. Tm of the polymer and equal to or lower than Tm+200° C. No quenching is performed and cooling is carried out so that the temp. at the position spaced apart by 1W30cm from the lower surface of a nozzle is adjusted to TgWTm-10° C and a weak wind with wind velocity of 0.1W5m/sec is used. A draft ratio is set to 50W10,000 and a film thickness is pref. 0.2W1,000µm. If necessary, heat treatment is performed at Tg+20WTm-5° C under tension such that stretching magnification is 1W3. Further, cold stretching is performed at Tg-100WTm-10° C under stretching magnification of 1.05W5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

特 許 公 報 (B 2)

平4-50053

Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	②④公告
B 01 D 67/00		8822-4D	平成4年(1992)8月13日
69/02		8822-4D	
B 29 C 55/02		7258-4F	
D 01 D 5/247		7199-3B	
D 01 F 6/04		7199-3B	
D 02 J 1/22	C	7199-3B	
B 29 K 105/04	K	4F	
B 29 L 7:00		4F	

発明の数 2 (全7頁)

⑤発明の名称 膜およびその製造方法

⑥特 願 昭59-221269

⑥公 開 昭61-101227

⑥出 願 昭59(1984)10月23日

⑥昭61(1986)5月20日

⑦発 明 者	穴 澤 孝 典	埼玉県浦和市上木崎2-7-28
⑦発 明 者	小 野 善 之	埼玉県県市錦町2-7-24
⑦出 願 人	大日本インキ化学工業株式会社	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
⑦出 願 人	財団法人川村理化学研究所	千葉県佐倉市坂戸631番地
⑦代 理 人	弁理士 高 橋 勝利	
審 査 官	服 部 智	
⑦参 考 文 献	特開 昭57-66114 (J P, A)	特開 昭54-77729 (J P, A)
	特公 昭59-38322 (J P, B 2)	

1

2

⑦特許請求の範囲

1 熱可塑性の結晶性重合体を溶融押出し製膜した後、延伸することにより製造した、独立気泡又は半連通孔の多孔質膜であつて、該膜の25℃における見掛けの酸素透過係数が溶融押出し製膜により製造した、同じ素材の低配孔の非晶均質膜の酸素透過係数の2倍以上であり、かつ25℃に於ける、酸素と窒素の分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ が、溶融押出し製膜により製造した同じ素材の低配向の非晶均質膜の分離係数より大であることを特徴とする膜。

2 熱可塑性の結晶性重合体を、溶融温度が $T_m \sim (T_m + 200)^\circ C$ (但し、 T_m は重合体の結晶融点を表わす)で、吐出口下1~30cmの範囲を弱い風にて冷却する以上の冷却を行うことなく、ドラフト比 Df が $50 \leq Df \leq 10000$ の条件下で溶融押出し製膜した後、 $(T_g - 50) \sim (T_m - 10)^\circ C$ なる温度 (但し、 T_g はガラス転移温度を表わす)で延伸倍率1.05~5.0に延伸することを特徴とする、25℃

における見掛けの酸素透過係数が、溶融押出し製膜により製造した、同じ素材の低配孔の非晶均質膜の酸素透過係数の2倍以上であり、かつ25℃に於ける、酸素と窒素の分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ が、溶融押出し製膜により製造した同じ素材の低配向の非晶均質膜の分離係数より大である、独立気泡又は半連通孔の膜の製造方法。

発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

近年、膜による混合気体の分離、即ち気体隔膜分離技術は、省エネルギー化、分離装置、操作の簡略化等多くの点で注目され、空気からの酸素富化空気の製造、燃焼ガスからのCO、H₂の回収、廃ガスからのNO₂、SO₂の除去、C₁化学における合成ガスH₂/COの精製、調製、天然ガスからのHe等の不活性ガスの分離、回収、等多くの分野での利用が検討されている。これらの分野では気体の分離能が高いこと、透過速度の大きいことが経済性等の面で実用化、普及のポイントとなつて

おり、これらの点で優れた膜の開発が切望されている。

本発明は、この様な要求に対応するもので、気体分離能が高く、透過速度の高い、又力学的特性にも優れた膜及びこれを能率よく製造する方法を提供するものであり、熔融成形法により成形した新規な膜およびその製造方法に関するものである。

〈従来の技術〉

気体隔膜分離の技術分野においては、前述の様に気体分離能が高いことと同時に、経済性等の面から透過速度の大きいことが要求されている。この目標を達成するためには、特開昭50-41958号公報に記載のごとく、ポリオルガノシロキサンのような気体の透過係数の大きい高分子素材を用いる方法、シーワン化学成果発表会予稿集(昭和59年)第167頁に記載のごとく、ポリイミドのごとき分離係数の大きい高分子素材を薄膜で用いる方法等が検討されていた。しかし、前者の方法ではポリオルガノシロキサンの様な気体透過係数の大きい高分子素材は分離係数が小さいため分離能に限界があった。一方、後者の方法では分離係数の大きい素材は一般に透過係数が小さく、その結果、酸素富化膜として実用となる水準の透過速度を得るためには極めて薄い膜で用いる必要が生じ、製造上高度の技術を必要とする上、膜強度の低下、ピンホール発生による分離能の低下の問題が生じた。又、特開昭56-168804号公報に記載のごとく、結晶性で比較的分離能の大きいポリマーの超薄膜を多孔質支持体の上に形成される方法も検討されたが、この場合ポリマー溶液から水上延展法で薄膜を形成させるため、生成する薄膜は非晶質であり、高配向、高結晶化度のものと比べ、気体の分離係数は低く〔S.W.Lasoski et al., J. Polym. Sci., 36, 21(1959)〕、結局、透過係数と分離係数の双方を同時に満足できる様な製造法は見出されていないのが現状である。

〈発明が解決しようとする問題点〉

以上のべてきた様に、気体分離膜の分野では高い分離能と大きい透過速度の両方を満足させることが必要であるが、現実にはこの両者を充分満足することは難しく、特に素材の透過係数と分離係数の両者を高める様な成形加工法は見出されていない。

〈問題を解決する為の手段〉

本発明者等は透過速度と分離係数を共に向上した膜を得る為に、微多孔層(支持体)の表面に分離活性層となる非多孔層が形成されたいわゆる不均質膜構造を形成し、かつ非多孔層の高い分離能を発現する高次構造にすることを目的に、高分子高次構造と気体透過特性の関係、それを実現する加工条件について鋭意研究の結果、従来の技術では相反する関係とされていた透過係数と分離係数の双方を同時に向上できることを見出し、本発明を完成させるに至つた。

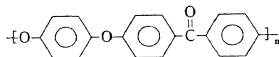
即ち本発明は、熱可塑性の結晶性重合体を中空糸状又はフィルム状に溶融押出し製膜した後、延伸することにより製造した独立気泡又は半連通孔の多孔質膜であつて、該膜の25℃における見掛けの酸素透過係数 $P(O_2)$ が、溶融押出し製膜により製造した、同じ素材の低配向の非晶均質膜の酸素透過係数 $P_0(O_2)$ の2倍以上であり、かつ25℃に於ける酸素と窒素の分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ が、溶融押出し製膜により製造した、同じ素材の低配向の非晶均質膜の分離係数より大なることを特徴とする膜および、熱可塑性の結晶性重合体を、溶融温度が $T_m \sim (T_m + 200)^\circ C$ (但し、 T_m は重合体の結晶融点を表す)で、吐出口下1~30cmの範囲を弱い風に冷却する以上の冷却を行うことなく、ドラフト比 Df が $50 \leq Df \leq 10000$ の条件下で溶融押出し製膜した後、 $(T_g - 50) \sim (T_m - 10)^\circ C$ なる温度(但し、 T_g はガラス転移温度を表す)で延伸倍率1.05~5.0に延伸することを特徴とする、25℃における見掛けの酸素透過係数 $P(O_2)$ が、溶融押出し製膜により製造した同じ素材の低配向の非晶均質膜の酸素透過係数 $P_0(O_2)$ の2倍以上であり、かつ、25℃に於ける酸素と窒素の分離係数 $\alpha(O_2/N_2)$ が、溶融押出し製膜により製造した、同じ素材の低配向の非晶均質膜の分離係数より大である独立気泡又は半連通孔の膜の製造方法に関するものである。

ここで云う「見掛けの透過係数」とは、本発明の膜の様な、独立気泡膜や半連通孔膜に於ては、気体の透過速度に係る非多孔樹脂層の厚さの確認が困難なため、外見上の膜の厚みを膜厚とみなして算出した透過係数のことである。

本発明の膜は、見掛けの酸素透過係数 $P(O_2)$ が、溶融押出し製膜により製造した同じ素材の低

配向の非晶均質膜の酸素透過係数 $P_0(O_2)$ の2倍以上のものである。透過速度の基準となる非晶均質膜は、本発明の多孔質膜の製造と同じ装置を用いて、ノズルやダイスから中空糸状やフィルム状に低ドラフト溶融押出し、 T_g 以下の温度のメチロールやエアナイフあるいは水等により溶融樹脂を急冷することにより得ることができる。この時ドラフト比(引取速度/吐出速度)は、最大ドラフト比(同条件でそれ以上のドラフト比では押出された樹脂が切断する様なドラフト比)の20分の1以下にする必要がある。この範囲のドラフト比で得られた非晶均質膜の配向度は十分低く、気体透過性能の押出し条件による差はほとんど現れない。

次に本発明の製造方法について述べると、本発明に用いる膜素材は、到達結晶化度20%以上の熱可塑性の結晶性重合体であり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなどのビニル重合体、ポリ弗化ビニリデン、ポリ弗化ビニルエチレン/四弗化エチレン共重合体などの弗素系重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのポリエステル、ポリ-4, 4'-ジオキシジフェニル-2, 2'-ジプロパノカーボネートなどのポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリメチレンスルフィドなどのポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリフエニレンオキシド、ポリフエニレンスルフィドなどのポリフエニレンカルコゲナイド、



の構造をもつポリエーテルエーテルケトン(PEEK)等を挙げることができる。また、これらの重合体相互のブレンドや共重合体で、到達結晶化度が20%以上のものでもあっても良い。さらに、他の非晶質ポリマーとのブレンドや無機物とのブレンド等、上記重合物を70%以上含有する組成物も本発明に用いることができるし、酸化防止

剤、荷電防止剤、防敵剤、滑剤、表面活性剤等を必要に応じて適量含有することができる。

溶融法による連通多孔質膜の製造方法に関しては、既に特公昭46-40119号、特開昭52-15627号等の公報に開示されている。これらの連通多孔質膜の製造方法の共通の特徴は、膜を貫通する連通孔を生成させることを目的とし、その為に欠陥の少ない積層ラメラ結晶を発達させるために、いずれも熱可塑性結晶性重合体を比較的低温、高ドラフト、急冷気味に溶融成形(紡糸、押出、インフレーション)した後、必要ならば熱処理して積層ラメラ結晶を一層完全に発達させ、然る後に、冷延伸気味に延伸して結晶間を開裂させ連通孔を発生させ、熱固定することである。

また溶融法により、分離係数の向上は見られないものの気体分離能を持つ不均質膜を製造することも可能である(特願昭58-69900号、特願昭58-90400号)。

本発明の製造方法は、膜内部にポイドを発生させる点に於て、上記製法と類似の原理に基づくものと思われるが溶融防糸(又は溶融フィルム押出し等)、延伸等の各工程の条件のバランスを最適にすることによって、酸素透過速度と酸素/窒素分離係数が共に向上した膜を製造できる所に特徴がある。

即ち中空糸の溶融防糸温度(もしくはフィルムの溶融押出温度)(以下、説明簡略化の為に中空糸膜の場合について話を進める。フィルム押出しやインフレーションの場合も話は同様である。)は重合体の融点 T_m より高く、融点を 200°C 以上越えないことが好ましい。好適な防糸温度は重合体の結晶化速度、重合体の分子量冷却条件、防糸速度やドラフト比、それに後の工程の処理条件によって異なり、一般的に言つて、結晶化速度の遅い重合体や低分子量の重合体を用いる場合、防糸速度やドラフト比が比較的小さい場合等には、 $(T_m+10) \sim (T_m+50)^\circ\text{C}$ の低い温度が好ましい。融点より 200°C 以上高い温度では気体の透過速度が大きな膜を得ることは困難である。

本発明の製造方法が、溶融法による連通多孔質膜の製造と異なる最大のポイントは紡糸出(又は溶融押出しフィルム等)の冷却条件にある。

既に知られている溶融法による連通多孔質膜の製造は、吐出糸を冷却風によって急冷すること

が重要な特徴であるが、本発明に於ては、所謂急冷を行つてはならない。本発明においては、ノズル下面より1~30cmの位置で、温度が $T_g \sim (T_m - 10)^\circ\text{C}$ 、風速0.1~5 m/secの弱い風で冷却するに止め、融点以下にまで冷却固化した部分をさらに積極的に冷却するとは避けるべきである。本発明において、冷却という言葉は必ずしも紡出糸を室温以下の雰囲気中に保持することを意味しない。熔融ポリマーの T_m 或いは T_g に応じて、結晶化の進行状況をみながきめ細かく徐冷することがポイントとなる。冷却の方法は、せいぜいや低温の風を弱く当てるか、場合により室温以上の温度に保持する程度である。例えば、ポリエステルのような結晶化速度の遅い重合体の場合には、冷却を防ぐため、吐出口より出た中空糸又はフィルムを保温することが好ましい。重合体がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリオキシメチレン等の結晶化速度の速い重合体の場合や融点の高い重合体の場合には冷却風を当てるという積極的な冷却を行わず、紡出糸を高ドラフトで巻取るだけでも良い。紡出糸が冷却される周囲温度、及び冷却風温度は、重合体の種類や冷却風の強度等の紡糸条件や引続く工程との関係で最適値が決定されるが、一般的には $T_g - 50^\circ\text{C} \sim T_m - 20^\circ\text{C}$ が好ましい。また、真円に近い断面の中空糸を得る為には、紡出糸が巻取ドラムや引取ローラーに触れるまでに T_g 付近にまで冷却されている必要があるため、ノズルから1~10mまでの範囲を上記徐冷条件に保ち、その下部で冷却を行うことも好ましい。

冷却風による急冷を行つたり、周囲温度が $T_g - 50^\circ\text{C}$ 以下と低い場合、あるいは周囲温度や冷却風温度が $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上と高い場合には、分離係数の向上が見られなくなるから、見掛けの透過係数が小さくなり本発明の膜を得ることができない。

ここで、冷却の程度は、基本的には結晶化度で判定することができる。結晶化度はX線回折や密度から測定できる。徐冷した紡出糸の結晶化度は、到達結晶化度(十分長時間熱処理した時の結晶化度)の1倍であり、ポリエチレンテレフタレートのような結晶化度の遅いポリマーは熔融紡出糸を保温しても1/5~1/4程度にししか結晶化しない。しかしながら結晶化度の正確な測定は困難な場合

が多い。

ドラフト比(=引取速度/吐出速度)は50~10000が好ましい。紡糸温度に於ける熔融粘度が7000ポイズ以上である様な高分子量の重合体の場合には50~200の比較的低いドラフト比が適当であるが、一般的には100以上が好ましい。特に熔融粘度が500ポイズ以下の低分子量の重合体を用いて徐冷する場合には、500以上の高ドラフトが必要である。ドラフト比がこの範囲外では酸素透過係数の向上が抑えられる。

押出し速度は比較的自由に選択できる。遅過ぎ又は速過ぎると糸切れが生じ易くなるが、装置的な要求に合せて決定できる。

中空糸紡糸用ノズルは、円環型、C型、ブリッジ型等の通常の中空糸紡糸用ノズルを用いることができる。フィルム押出用ダイはTダイやインフレーション用の円環状ダイ等、通常用いられるフィルム、シート用ダイが使用できる。

中空糸の外径は、ノズル法やドラフト比等によって3~5000 μm にすることが望ましい。中空糸やフィルムの膜厚は0.2~1000 μm が望ましい。これらの範囲外では、良好な性能が得られないが、強度が不足する、あるいは経済的にデメリットが生ずる等の欠点が見れる。

以上の様にして得られた中空糸又はフィルムは必要により熱処理を行う。ポリオレフィンの様に結晶化速度の速い重合体の場合には、徐冷条件の紡糸工程に於て、結晶化が進行しているため、必ずしも熱処理は必要ではないが、ポリエステルの様に結晶化の遅い重合体では熱処理を行うことが必要である。またポリオレフィン等の場合であっても紡糸条件では弱い冷却を行つておき、短時間の(数分の一秒~数分)熱処理を行う方が膜性能や製品の均一化の面からは有利である。熱処理温度は $(T_g + 20) \sim (T_m - 5)^\circ\text{C}$ が適当である。

熱処理を高温・長時間の条件で十分行い過ぎると、多孔質膜にピンホール(連通細孔)が発生し、分離係数の向上が見られなくなるので好ましくない。これはラメラ結晶へ分子鎖が取込まれることにより、積層ラメラ結晶が大きく発達し、引続く冷延伸によって連通細孔が発生するものと考えられる。また熱処理は延伸倍率(DR)1.0~3.0の緊張下で行うことが好ましい。弛緩あるいは無緊張下での熱処理は、ピンホールの発生を伴

うので好ましくない。

熱処理の方法としては加熱ローラー、熱風炉、赤外炉、高周波加熱等通常用いられる加熱方式を採用できる。また乾燥方式だけでなくスチーム湿式加熱であつてもさしつかえない。

熱処理を行った中空糸（又はフィルム）は、かなり大きな弾性回復率（ $\approx 100 \times \text{回復量} / \text{変形量}$ ）を示す。本発明の不均質膜製造条件では、この値は通常20～70%（25℃、50%伸長時）である。

以上の処理をした中空糸もしくはフィルムは、延伸することによって膜内部に空隙を発生させ、多孔質を形成させる（この工程を冷延伸工程と呼ぶことにする）。延伸倍率は1.05～5.0が適当である。冷延伸温度は、低過ぎると表面薄膜層が破れ、ピンホールが生じるから（ $T_g - 100$ ）～（ $T_m - 10$ ）℃が好ましい。この温度範囲に於て、重合体の到達結晶化度が低い場合や、冷却、熱処理条件によつて、結晶が十分発達していない場合ほど、冷延伸により低温で行う必要がある。重合体の種類によつても異なるが、一般的に言つて、結晶化度が約30%以下では $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以下で冷延伸を行う必要がある。より高温での延伸は、ボイドを生成させず、見掛けの気体透過係数の向上が見られない。

逆に、結晶化速度が速く、到達結晶化度が高い重合体（例えばアイソタクチックポリプロピレン）の場合や、熱処理を比較的行つた場合には、 T_g 以上で延伸することが好ましい。低温での延伸は、連通細孔を発生させ、分離係数が低下する。

さらに気体透過速度を増す為に、冷延伸に引続いて緊張を緩めることなく、冷延伸温度より高く $T_m - 5^\circ\text{C}$ 以下の温度で延伸を行つても良い（この工程を熱延伸工程と呼ぶことにする）。延伸倍率DRは冷延伸と熱延伸を合せて1.1～5.0が適当である。小さ過ぎると内部の空隙が十分開かず、また大き過ぎるとピンホールが発生すると共に、結晶構造の破壊により気体透過しにくくなり、気体分離性能の劣る膜となる。

冷・熱延伸は自由巾一軸延伸でも、一定巾一軸延伸であっても良いし、中空糸又はフィルムをローラーにより連続的に延伸しても良い。延伸温度が T_g 付近以下の低温に於ては延伸速度が速すぎると非多孔層にピンホールが多く発生する。一般

には延伸速度は1～10000μ/秒が好ましい。また連続延伸に於ては延伸区間を短くする、直径の小さなローラーを用いる、延伸バーを使用する等の方法により、延伸点を固定、または延伸範囲を狭くすることが、製品の均一化の点で有利である。

冷・熱延伸によつては、中空糸又はフィルムの断面積はほとんど低下しない。従つて見掛け密度が低下することになる。これは膜内部に空隙が生じ、多孔質になつたことを示している。

冷・熱延伸により生じた独立気泡や半連通孔が、応力を解いても固定されるように、熱固定を行うことが好ましい。熱固定温度は冷・及び熱延伸の温度以上であることが必要である。熱固定時間は1秒以上緊張下で行うことが望ましい。熱延伸を行った場合には、熱固定は必ずしも必要でない。この場合は、熱延伸工程が熱固定を兼ねることになる。また、熱延伸を行った場合は無緊張下で熱固定を行つても性能上の劣化は僅少である。また冷延伸のみ行い、熱延伸を行わない場合でも、中空糸又はフィルムを緊張状態で用供する場合には熱固定を省略することができる。

以上の様な工程によつて、気体分離性能に優れた膜を得ることができる。上に述べた製造方法の説明は膜形態（及び製造方法）について中空糸及びフィルムについて行つたが、これは膜の代表的な形態（及び製造方法）について述べたものであり、狭義に解釈されるべきもので無いことは明白である。例えば、フィルムがインフレーションによる環状平膜であつても（この場合はフィルムを二枚一度に処理することになる）、中空糸が円環以外の異形断面系であつても、本発明の工程は全く同様である。

また、本発明の膜製造方法は、工業的には連続法で製造するのが有利であることは論をまたない。

本発明の膜の形状は、使用目的に応じて任意に選ぶことができる。例えば中空糸、チューブラー、平膜状の形態にすることが可能である。また、膜強度を向上させる為の構造を導入したり、膜厚に変化をつける等、必要に応じ種々の形態にすることができる。中空糸（チューブラーも含む）の外径は3～5000μmが適当であり、10～200μmがより好ましい。外径3μm以下あるいは

5000 μm 以上の中空糸状の不均質膜を製造することも可能であるが、製造コスト、膜性能等に於て劣ったものとなり、メリットが無い。膜厚は0.2 μm ~1000 μm が適当である。0.2 μm 以下では力学的強度が得にくく、1000 μm 以上では見掛けの透過係数の低下を招く。膜厚に関して、平膜(フィルム)の場合も同様である。

二種以上の気体の混合物から、隔膜分離法によって、選ばれた気体を分離(濃縮や除去も含む)しようとする場合、分離装置の性能として、好ましい気体選択性、良好な濃縮率、高い透過速度等が要求されるが、これらの性能は大部分、分離膜の性能によって決定される。本発明の多孔質膜は、気体の分離膜として良好な性能を持つものである。気体分離の選択性は分離係数 α で表される(三種以上の混合ガスから一種類以上の気体を選択分離する場合も同じである)。従つて、本発明の不均質膜は、使用目的の系(混合気体の種類や混合比と分離対象となる気体の種類等)に適する素材(重合体)を選んで製造することができる。

〈作用〉

本発明の膜を用いることのできる気体分離の系としては、例えば空気から酸素富化空気の製造、燃焼廃ガスからの CO 、 H_2 の回収、廃ガスからの NO_2 、 SO_2 の除去、 CO/O_2 の分離、 H_2/CO の分離、 H_2/O_2 の分離、 He 等の不活性気体の分離回収、メタン/エタンの分離等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の膜はまた、液体に溶解した気体の選択的除去、混合気体中の選ばれた気体の液体への選択的溶解、混合液体からの選ばれた液体の分離(所謂液-液分離やパーペーレーション)等、非多孔薄膜の透過によって実現される分離、濃縮に用いることができる。

中でも O_2/N_2 分離による、空気からの酸素富化空気の製造に対して、本発明の膜は特に有用である。酸素富化空気は医療用や、燃焼用空気として利用価値の高いものであるが、これらの目的に用いるためには、富化空気の酸素濃度と共に、酸素富化空気の発生速度が高いことが非常に重要である。即ち酸素透過速度の大きな膜が求められる。本発明の膜及び製造法はこれらの要求に対し、以下の様な非常に優れた特徴を備えている。即ち、①酸素透過係数 $P(\text{O}_2)$ 、及び分離係数 α

(O_2/N_2)に優れた素材を用いることができるため高濃度酸素が得られる(例えばポリ-4-メチルペンテン 1 : $P(\text{O}_2)=1.3 \times 10^{-8}$ 、 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)=3.6$)、②気体分離の活性層である非多孔薄膜の見掛けの膜厚の1/10以下にすることができ、膜表面積当たりの透過速度を大きくできる、③膜表面積の大きな、細い中空糸膜を形成することが可能である(例えば中空糸の外径30 μm の場合、1 m^2 当りの表面積 $\approx 1 \times 10^4 \text{m}^2$ となり充填密度は平膜の約100倍)、④細い中空糸に於ても機械的強度が高い。即ち膜にかかる圧力(一次圧)を大きくすることができる、⑤製造工程が単純で、生産性が高いため安価である、等である。

特に上記特徴の③~⑤は湿式法、半乾式湿式法により製造した不均質膜に無い特徴であり、透過速度、酸素富化濃度等の総合的な膜性能に於てこれまで知られている、湿式法、半乾式湿式法により製造された不均質膜やその他の複合膜を凌駕する性能を持つ分離膜であることを示すものである。上記の特徴は、酸素富化膜として使用される場合に止まらず、他の気体の分離等に於ても発揮されることは言うまでもない。

本発明の膜は、その表面への Ni 、 Ag 、 Pd 等の金属の蒸着、ポリビニルピリジン、ポリエチレングリコール等の重合体のコーティング、あるいはまた液状ポリエチレングリコール等の液体の含浸等の処理を施し、さらに高い分離係数を持つ気体分離膜として用いることができる。

〈実施例〉

以下実施例をあげて説明する。

実施例 1

メルトインデックス26(ASTM D-1238による)のポリ-4-メチルペンテン-1を直径5mmの1スリット型の中空糸紡糸用ノズルを用いて、紡糸温度295 $^{\circ}\text{C}$ 、引取速度420 $\text{m}/\text{分}$ 、ドラフト比2000で溶融紡糸を行い、外径65 μm 、膜厚10 μm の中空糸を得た。この時室温は25 $^{\circ}\text{C}$ であり、吐出糸に風を送る様な、特別な冷却操作は行わなかった。得られた中空糸を、ローラー系を用いて連続的にDR1.3で延伸しつつ160 $^{\circ}\text{C}$ の熱風循環恒温槽中に導入し、30秒間滞留させることにより熱処理を行った。熱処理した中空糸は続いて温度35 $^{\circ}\text{C}$ 、ローラー間10cmにてDR1.2だけ冷延伸し、緊張を解くこと無く130 $^{\circ}\text{C}$ にてDR1.3だけ熱延伸を行つ

た。得られた中空糸は外径 $53\mu\text{m}$ 、膜厚 $9\mu\text{m}$ であった。中空糸は白色を呈しており、空孔の発生が予想されたが、走査型電子顕微鏡 (SEM) による中空糸内外表面の観察では、細孔は認められないことから独立気泡膜又は両表面に非多孔薄膜が形成された不均質膜であると推定される。この中空糸の酸素及び窒素の透過係数及び分離係数を測定した。測定条件は $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で中空糸の内側を加圧し、外側へ透過してくるガス流量を測定した。膜厚及び膜面積は中空糸断面の顕微鏡観察より求めた。測定結果は $P(\text{O}_2)=3.6\times 10^{-9}(\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$ 、 $\alpha=4.6$ であった。本実施例で用いた糸装置を用いて得られた、低配向の非晶質中空糸の値 $P_0(\text{O}_2)=1.3\times 10^{-9}$ (単位は同じ)、 $\alpha=3.6$ と比較すると、透過係数が2.8倍向上している上に、分離係数も1.28倍向上している。

実施例 2

本実施例に於て、熱処理工程が省略できることを述べる。糸束時に、ノズル下 1m の範囲を 45°C に保温し、冷却風を送らなかつたこと以外は、実施例1と同じ条件で熔融糸束を行い、外径 $53\mu\text{m}$ 、膜厚 $12.5\mu\text{m}$ の中空糸を得た。この中空糸に熱処理を行うことなく、実施例1と同じ条件で冷・熱延伸の処理を施した。得られた中空糸は外径 $50\mu\text{m}$ 、肉厚 $14\mu\text{m}$ であり白色を呈していた。このものの気体透過特性は、 $P(\text{O}_2)=4.1\times 10^{-9}$ 、 $\alpha=4.5$ であった。

実施例 3

ノズル下 $7\sim 10\text{cm}$ の範囲を温度 30°C 、風速 $0.3\text{m}/\text{sec}$ の条件で弱く冷却した以外は実施例1と同条件で製造した膜の気体透過特性は $P(\text{O}_2)=6.6\times 10^{-9}$ 、 $\alpha=4.6$ であった。

実施例 4

熱処理の条件が、温度 180°C 、滞留時間 0.5秒 、DRが 1.5 であること以外は実施例1と全く同じ条件で製造した中空糸の気体透過特性は $P(\text{O}_2)=1.0\times 10^{-9}$ 、 $\alpha=3.8$ であった。またこの糸を斜めにそいで中空糸内・外面をSEMで観測したところ、中空糸の外表面に直径約 300\AA の細孔が約 3×10^4 個/ cm^2 の密度で開いていたが、内表面には全く孔が見られなかつた。

実施例 5

冷延伸を省き、熱延伸のDRを 2.0 としたこと以外は実施例1と同じ条件で製造した中空糸の気体透過特性は、 $P(\text{O}_2)=2.7\times 10^{-9}$ 、 $\alpha=4.4$ であった。

実施例 6

熱延伸を 130°C 、DR 1.2 及び 160°C 、DR 1.2 の2段階行つた以外は実施例1と同じ条件で製造した中空糸の気体透過特性は、 $P(\text{O}_2)=7.0\times 10^{-9}$ 、 $\alpha=3.7$ であった。

比較例 1

直径 2mm の1スリット型の中空糸糸束を用いドラフト比 20 で糸束した以外は実施例1と全く同じ条件で製造した膜の気体透過特性は、 α は 4.0 と比較的高かつたものの、 $P(\text{O}_2)$ は 1.9×10^{-9} と劣つたものであつた。

比較例 2

ノズル下 $5\sim 100\text{cm}$ の範囲を温度 25°C 、風速 $0.5\text{m}/\text{sec}$ の風で冷却した以外は実施例1と全く同じ条件で製造した膜の気体透過特性は、 $P(\text{O}_2)=1.3\times 10^{-9}$ 、 $\alpha=3.7$ であった。

比較例 3

熱処理の条件がDR 0.9 であること以外は実施例1と全く同じ条件で製造した膜の気体透過特性は、 $P(\text{O}_2)=3\times 10^{-10}$ 、 $\alpha=1.1$ と分離能を有しないものであつた。この中空糸をSEM観察すると、内・外表面共に直径約 $0.5\mu\text{m}$ の孔が約 1×10^8 個/ cm^2 の密度で開いており、連通細孔が形成されていることが判る。

〈発明の効果〉

以上実施例に示した様に、本発明の方法で製造した分離膜は、酸素/窒素等の気体分離能に優れるのみならず、大きな気体透過速度を有し、空気からの酸素富化空気の製造、燃焼ガスからの CO 、 H_2 の回収、天然ガスからの He 等不活性ガスの回収等、混合気体の分離を必要とする幅広い分野で、高効率で経済性に優れた気体分離装置の設計を容易ならしめるものである。又、本分離膜及び製造方法は、膜構造から容易に類推できる様に、気体分離以外の分野、例えばパーバレーションによる有機液体の分離等にも効果を発揮する。